

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-328485

(43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.Cl.

H04R 7/02

(21)Application number : 04-134610

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1992

(72)Inventor : HOSOYA IKUO
ANDO HIROYUKI

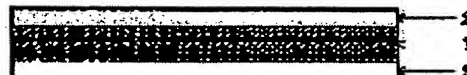
(54) ACOUSTIC VIBRATION MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a light-weight acoustic member which has high modulus of tensile elasticity and the excellent acoustic characteristic by using a hardened substance obtained by unifying phosphagen resin(PPZ) with the paper or the cloth.

CONSTITUTION: A hardening composition consisting mainly of the hardening PPZ compound is impregnated into the paper or the cloth and molded with pressure. Then the PPZ compound is polymerized and hardened and the PPZ is unified with the paper or the cloth.

Thus an acoustic vibration member consisting of the PPZ impregnated paper 1 and the PPZ layers 2 and 3 is obtained. The PP compound contains a repetitive unit shown in an equation. In this equation, A shows a polymerized hardening group together with B showing a non-polymerized hardening group-respectively. The group A reacts and hardens with irradiation of the ultraviolet rays, the visible light beams and the electron beams, with use of a chemical hardener, or with the heating, etc.. Then (a) and (b) show the real numbers ($0 < a$, $0 \leq b$) which satisfy $(a+b)=2$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Patent Application

Publication Number: H05-328485 A

Date of Publication of Application: December 10, 1993

[0045]

The acoustic vibration member of the present invention consists of a hardened material obtainable by impregnating paper or cloth with a hardening composition of which main component is the hardening phosphazene compound, polymerizing and hardening the hardening phosphazene compound and thereby uniting phosphazene resins. To impregnate and harden the hardening composition of which main component is the hardening phosphazene compound, an ordinary temperature hardening method may be used. In consideration of obtainable hardened resin characteristics, however, it is preferable to use a heat hardening method and a method of hardening by radiating active energy rays (visible light, ultraviolet rays, electronic beam, X-ray, gamma beam or the like). Therefore, when fabricating the hardening composition of which main component is the hardening phosphazene compound, the method of fabrication is changed according to the method of hardening after polymerization or copolymerization of the hardening phosphazene compound. To be more specific, in the case of using the heat hardening method when performing the polymerization or copolymerization, it is desirable to use a peroxide compound or an azo compound by itself or in combination as a polymerization initiator as required. To be more precise, the peroxide compounds in this case may be benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, 2, 4 dichlorobenzoyl peroxide, t-butylhydro peroxide, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butylperoxy acetate, t-butylperoxy benzoate or the like. Other peroxide compounds (persulfate, redox series) may also be used. The persulfate may be ammonium persulfate or potassium persulfate for instance. The redox series may be hydrogen peroxide - metal salt, organic peroxide - metal salt, organic peroxide - aliphatic or alicyclic polyamine compound, organic peroxide - dimethylaniline, potassium dichromate - metal oxide or the like. The azo compound may be aromatic diazoamino compound, aromatic diazothioether, aromatic diazo-oxy compound, aliphatic diazo compound or the like. As for the heat hardening method, it should be completely hardened at 100 to 150°C for 10 to 120 minutes depending on the conditions such as impregnation and an amount of coating of the hardening composition.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The acoustic vibration member characterized by consisting this hardenability phosphazene compound of a polymerization and a hardening object which is stiffened, is made to unify phosphazene system resin and is acquired after sinking in and carrying out pressing of the hardenability constituent which uses a hardenability phosphazene compound as a principal component to paper or cloth, or after sinking in the hardenability constituent which fabricates paper or cloth beforehand and uses a hardenability phosphazene compound as a principal component.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About an acoustic vibration member, in more detail, the elastic modulus of this invention is very high, and, moreover, it relates to the acoustic vibration member which was lightweight and was excellent in the acoustic feature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Titanium, an alumina, etc. are used for the central loudspeaker dome as a diaphragm of the loudspeaker of current and an audio equipment. And the polypropylene which distributed paper and a mica is used for the surrounding speaker cone. Generally, as physical properties for which a diaphragm is asked, it is mentioned that it is light so that a sound may be easy propagation, and an elastic modulus is high. These both can represent that at least one characteristic value of acoustic velocity is. Therefore, a diamond will be the best ingredient, if it can say as a diaphragm that a property is good and says only with a characteristic value so that acoustic velocity is large. However, it is actually impossible to make the single crystal of a diamond from a large area thin moreover. and -- as what is replaced with this -- CVD (Chemical Vapor Deposition) -- although the film of polycrystal is produced by law, it is sufficient area and, moreover, has not yet realized by low cost. It has the advantage that the thin film by resin is light and on the other hand a moldability is excellent. On the other hand, it has a fault with low degree of hardness and elastic modulus. although minerals fillers, such as a mica, are added and he is trying to raise a mechanical property, in order to compensate this -- so much -- coming out -- it is not enough and that with which satisfaction goes is demanded.

[0003] Then, in view of the above-mentioned situation, this invention persons canceled the fault of a conventional method, and repeated research wholeheartedly that the acoustic vibration member which was excellent in quality should be developed. Consequently, the phosphazene system resin obtained by carrying out the polymerization of the hardenability phosphazene compound was very effective, and found out that the acoustic vibration member equipped with the target description could be obtained. This invention is completed based on this knowledge. That is, this invention fabricates paper or cloth beforehand, after sinking in and carrying out pressing of the hardenability constituent which uses a hardenability phosphazene compound as a principal component to paper or cloth, and after it sinks in the hardenability constituent which uses a hardenability phosphazene compound as a principal component, it offers the acoustic-vibration member characterized by to consist this hardenability phosphazene compound of a polymerization and a hardening object which is stiffened, is made to unify phosphazene system resin and is acquired.

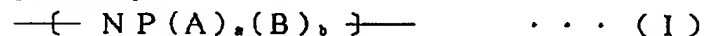
[0004] First, in this invention, various things can be used as paper with which sinking in the hardenability constituent which uses a hardenability phosphazene compound as a principal component is presented. Specifically, paper of fine quality, rice

paper, sinking-in stencil paper, kraft paper, synthetic-pulp paper, a synthetic fiber paper, a pulp nonwoven, a synthetic-pulp nonwoven, etc. are mentioned. Moreover, as cloth for sinking in, the textile fabrics of natural fibers, such as textile fabrics of synthetic fibers, such as nylon, Vinyon, and Dacron, or a nonwoven fabric, cotton, and silk, or a nonwoven fabric, the textile fabrics of various artificial fibers, or a nonwoven fabric is mentioned, for example. As for the paper for these sinking in, and especially the thickness of cloth, in the range which a mechanical strength allows, it is [that what is necessary is not to be limited but just to choose it as arbitration] desirable to make it thin as much as possible. For example, it is 10 - 200 g/m² as a basis weight. What is necessary is just to select in the range.

[0005] After sinking in and carrying out pressing of the hardenability constituent which uses a hardenability phosphazene compound as a principal component to said paper or cloth, said paper or cloth is fabricated beforehand, and after sinking in the hardenability constituent which uses a hardenability phosphazene compound as a principal component, the acoustic vibration member of this invention can be obtained for this hardenability phosphazene compound a polymerization and by making it harden and making phosphazene system resin unify. The phosphazene system resin (hereafter, when abbreviating to PPZ, it is a ****.) which paper or cloth is stiffened and is unified is a polymer obtained by using a hardenability phosphazene compound and a copolymerizable monomer as a principal component by using a hardenability phosphazene compound as an indispensable component if needed, in addition carrying out the polymerization of the hardenability constituent which blended other additives and was prepared. Here, as a hardenability phosphazene compound, it is a general formula (I), for example.

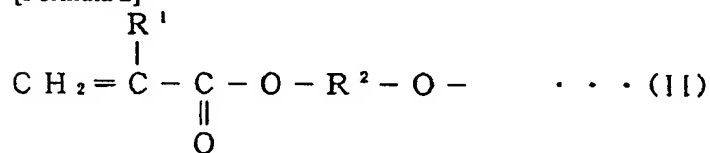
[0006]

[Formula 1]



[0007] A shows a polymerization hardenability radical among [type, and B shows a non-polymerization hardenability radical. Moreover, a and b are 0<a and 0<=b, and show the real number which fills a+b=2.] The phosphazene compound which comes out and has the repeating unit expressed is mentioned, and there are various things according to the class of each substituent. Among a formula, although A shows a polymerization hardenability radical, this polymerization hardenability radical is a radical which means the functional group which reacts with use or heating of the exposure of ultraviolet rays, a visible ray, or an electron ray, and a chemical curing agent etc., and is hardened, and usually has a reactant double bond. There are various kinds of things as a radical which has this reactant double bond. For example, the functional group containing an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, or an allyl group is mentioned. The functional group containing the functional group or methacryloyl radical containing the above-mentioned acryloyl radical is general formula (II) [0008] in an acryloyloxy radical, a methacryloyloxy radical, and a pan.

[Formula 2]

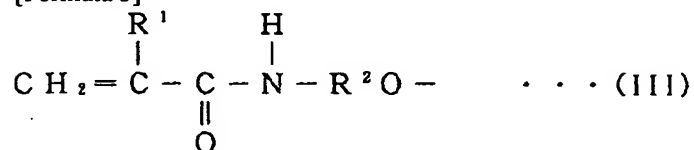


[0009] R¹ shows a hydrogen atom or a methyl group among [type, and R² shows the alkylene group (a branching alkylene group is included) of carbon numbers 1-12 (preferably 1-5).] It is come out and expressed.

[0010] As an example of a radical expressed with this general formula (II) 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, 3-hydroxy butyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 6-hydroxy-3-methyl hexyl methacrylate, 5-hydroxy hexyl methacrylate, 3-hydroxy-2-t-butyl propyl methacrylate, 3-hydroxy - 2 and 2-dimethyl hexyl methacrylate, The residue excluding the hydrogen atom from the hydroxyl group in methacrylate, such as 3-hydroxy-2-methyl-2-ethyl propyl methacrylate and 12-hydroxy dodecyl methacrylate, In a list, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, 3-hydroxy butyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, 6-hydroxy-3-methyl hexyl acrylate, 5-hydroxy hexyl acrylate, 3-hydroxy-2-t-butyl propylacrylate, 3-hydroxy - 2 and 2-dimethyl hexyl acrylate, The residue excluding the hydrogen atom from the hydroxyl group in acrylate, such as 3-hydroxy-2-methyl-2-ethyl propylacrylate and 12-hydroxide decyl acrylate, can be mentioned. Especially desirable radicals are 2-hydroxyethyl methacrylate residue and 2-hydroxyethyl acrylate residue. Moreover, the functional group containing this acryloyl radical

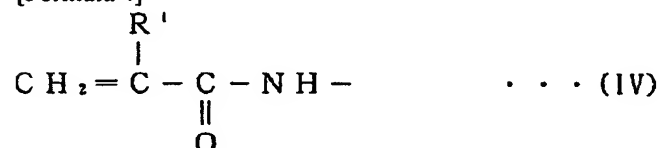
and methacryloyl radical is a general formula (III) [0011] besides the thing of an above-mentioned general formula (II).

[Formula 3]



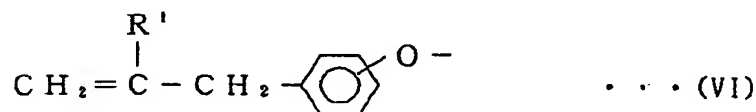
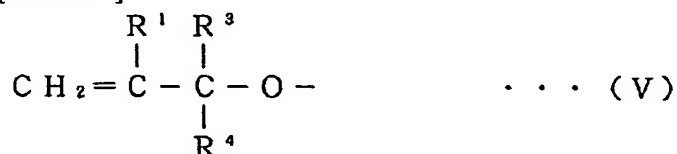
[0012] R1 and R2 are the same as the above among [type.] It is general formula (IV) [0013] to the functional group come out of and expressed, i.e., the residue excluding the hydrogen atom from the hydroxyl group of hydroxyalkyl permutation (meta) acrylamide, and a pan.

[Formula 4]

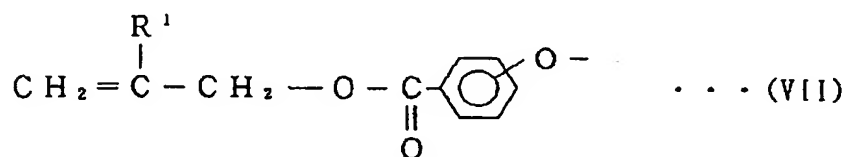


[0014] R1 is the same as the above among [type.] It can come out and the residue excluding one hydrogen atom in the functional group expressed, i.e., the amino group of acrylamide or methacrylamide, can be raised. Furthermore, as a functional group containing an allyl group, although there are other, for example, allyloxy, radicals [allyl group / itself] ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{O}-$), not only this allyloxy radical but it is large, and they are a general formula (V) - (VII) [0015].

[Formula 5]

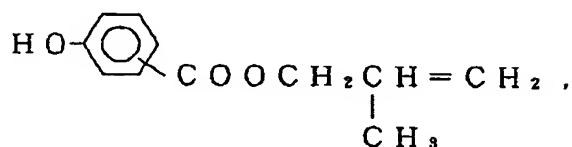
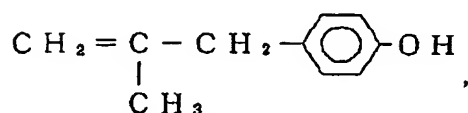
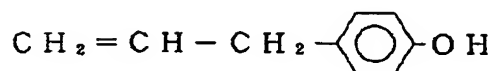
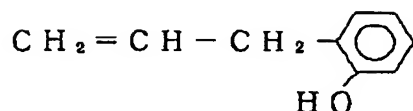
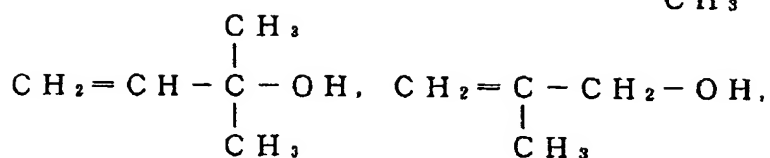
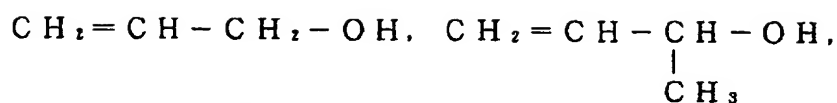


あるいは



[0016] R1, R3, and R4 are the same as the above among [type.] The residue excluding the hydrogen atom from the hydroxyl group of the allyl compound which comes out and ***** the functional group expressed, i.e., a hydroxyl group, can be raised. As an example of a functional group expressed with this general formula (V) - (VII), it is a formula [0017].

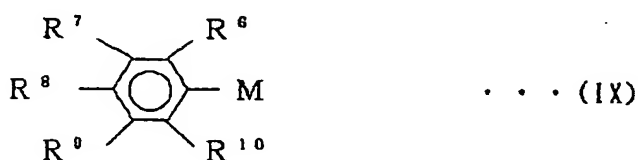
[Formula 6]



[0018] There is residue excluding the hydrogen atom from the hydroxyl group in which allyl compound. On the other hand, B in a general formula (I) is a general formula (VIII) like the above-mentioned (IX),

[0019]

[Formula 7]



[0020] M shows an oxygen atom, a sulfur atom, or an imino group among [type, and R5 shows the alkyl group of carbon numbers 1-18, or the alkyl halide radical of carbon numbers 1-18. Moreover, R6 -R10 show the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, and carbon numbers 1-4, or the alkyl halide radical of carbon numbers 1-4 independently, respectively.] It comes out and the radical expressed is shown. As an example of a general formula (VIII) Alkoxy groups, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a pentyloxy radical, a hexyloxy radical, a heptyloxy radical, and an octyloxy radical, the same alkoxy group permuted with halogens (for example, a fluorine, chlorine, a bromine, etc.), a methylthio radical, an ethyl thio radical, Alkylthio groups, such as a propyl thio radical, a butyl thio radical, a pentyl thio radical, a heptyl thio radical, and an octylthio radical, the same alkylthio group permuted with halogens (for example, a fluorine, chlorine, a bromine, etc.), a methylimino radical, an ethylimino radical, a propyl imino group, a butyl imino group, Alkyl imino groups, such as a pentyl imino group, a hexyl imino group, a heptyl imino group, and an

octyl imino group, the same alkyl imino group permuted with halogens (for example, a fluorine, chlorine, a bromine, etc.) can be mentioned. The radical of a formula (IX) specifically A phenoxy group, a thiophenyl radical, halogenation phenoxy groups (2, 4, 6-TORIBUROMO phenoxy group, 4-BUROMO phenoxy group, 2-chloro phenoxy group, 2, 4-dichloro phenoxy group, etc.), and a halogenation thiophenyl radical (4-chloro phenylthio radical etc.), Or the residue which removed the hydrogen atom from the amino group of an aniline and halogenation anilines (2-chloroaniline, 2, 4-dichloro aniline, 2 and 4, 6-TORIBUROMO aniline, etc.) can be mentioned.

[0021] Moreover, although what is necessary is just the real number which are $0 < a \leq 2$ and $0 \leq b < 2$, and fills $a+b=2$ about a in the above-mentioned general formula (I), and b, it is $0.6 \leq a \leq 2$ and $0 \leq b \leq 1.4$ preferably. In addition, Substituent A is a radical which does a hardening operation so in case the polymerization (hardening) of the phosphazene compound of a general formula (I) is carried out, and Substituent B is a radical which shows the operation which adjusts the polymerization engine performance while adjusting the physical properties of the polymerization object. However, since the thing of $a=0$ does not have hardenability, such a phosphazene compound is excepted from the object of this invention. (However, the thing of $a=2$ and $b=0$, i.e., a general formula, [0022])

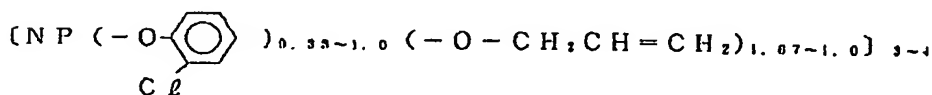
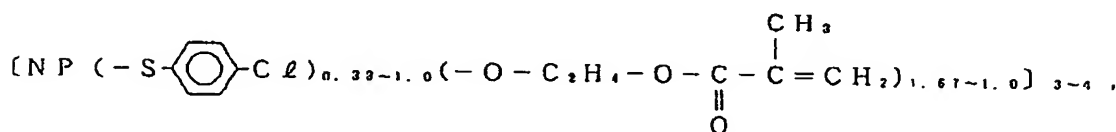
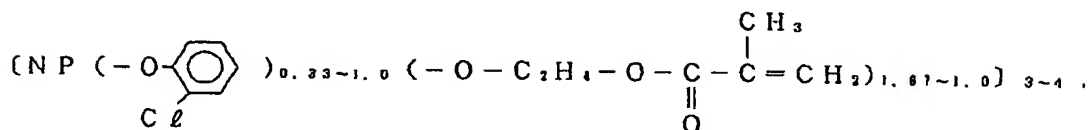
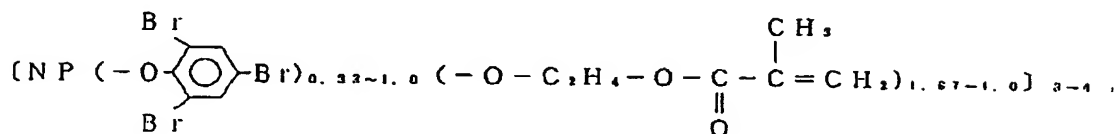
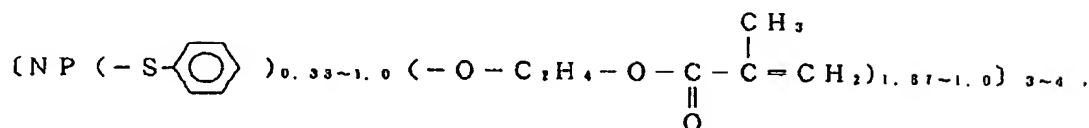
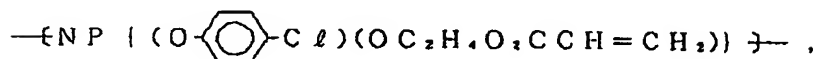
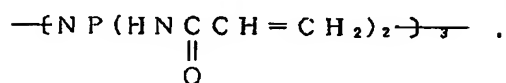
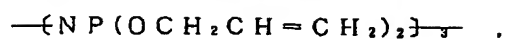
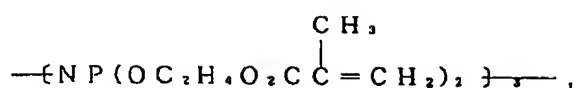
[Formula 8]



[0023] A is the same as the above among [type.] In this invention, the phosphazene compound which comes out and has the repeating unit expressed can be used as a raw material, and can make this invention more effective in the point of hardenability. As a desirable thing of the hardenability phosphazene compound used for this invention, although it has the repeating unit of an above-mentioned general formula (I), the range of the polymerization degree is 3-18, and 3, 4, or those mixture are [three or more] especially preferably [it is desirable and] the optimal [polymerization degree] to the range of 3-10,000, and a pan. Moreover, although some which were combined in the shape of a chain (polymerization) have the repeating unit of a general formula (I), it joins together annularly preferably (polymerization). It seems that it is shown by the following formula when the example of such a hardenability phosphazene compound is given.

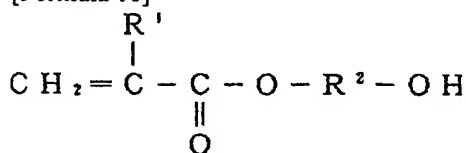
[0024]

[Formula 9]



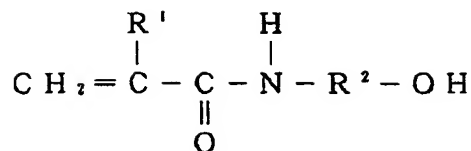
[0025] Such a hardenability phosphazene compound can be manufactured by various approaches, and there is especially no limit. (For example, the hydroxyalkyl (meta) acrylate corresponding to this general formula (II), i.e., a general formula, [0026] when you want to introduce the radical expressed with a general formula (II) as a substituent A)

[Formula 10]



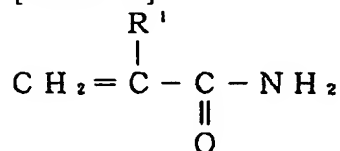
[0027] R1 and R2 are the same as the above among [type.] The general formula corresponding to this when you want to come out and to introduce the radical expressed with a general formula (III) as a substituent A, using the hydroxyalkyl (meta) acrylate expressed [0028]

[Formula 11]



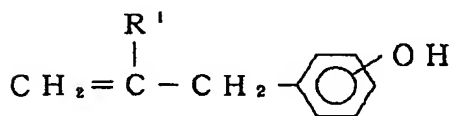
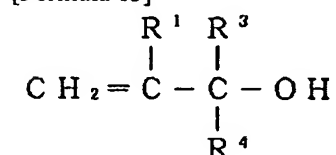
[0029] R1 and R2 are the same as the above among [type.] The general formula corresponding to this when you want to come out and to introduce the radical expressed with a general formula (IV) as a substituent A, using the hydroxyalkyl (meta) acrylamide expressed [0030]

[Formula 12]

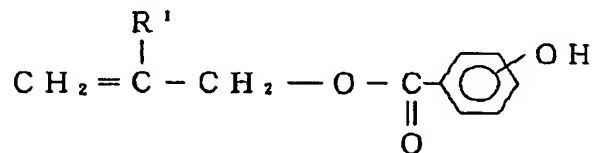


[0031] R1 is the same as the above among [type.] The general formula corresponding to this when you want to come out and to introduce the radical expressed with a general formula (V) - (VIII) as a substituent A, using the acrylamide expressed (meta) [0032]

[Formula 13]

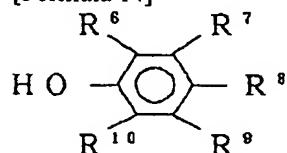


あるいは



[0033] R1, R3, and R4 are the same as the above among [type.] It comes out and the allyl ester of the allyl alcohol expressed, an allyl compound phenol, and a hydroxybenzoic acid or its derivative is used. In the radical expressed with the general formula (VIII) introduced as a substituent B on the other hand, when M is an oxygen atom, it is the same as the above the inside R5 of a general formula R5 OH[type.] It comes out, and when M is a sulfur atom using the alkanol expressed, halogenation alkanol, or its derivative, it is the same as the above the inside R5 of a general formula R5 SH[type.] Using the alkyl mercaptan come out of and expressed, halogenation alkyl mercaptan, or its derivative, when M is an imide radical, it is general formula R5 NH2. It is the same as the above the inside R5 of [type.] It comes out and the alkylamine expressed, halogenation alkylamine, or its derivative is used. Moreover, when M is an oxygen atom in the radical expressed with the general formula (IX) introduced as a substituent B, it is a general formula [0034].

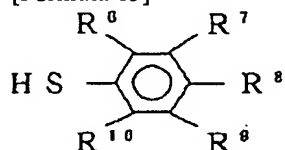
[Formula 14]



[0035] R6 -R10 are the same as the above among [type.] Using the phenols come out of and expressed, when M is a sulfur

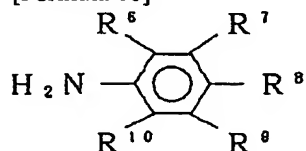
atom, it is a general formula [0036].

[Formula 15]



[0037] R6 -R10 are the same as the above among [type.] Using the thiophenols come out of and expressed, when M is an imide radical, it is a general formula [0038].

[Formula 16]



[0039] R6 -R10 are the same as the above among [type.] It comes out and the aniline expressed or its derivative is used. The ring compound, or formula C14 P-(NPC12) n-1 and NPC13 expressed with chloro phosphazene [Formula (NPC12) n] in the compound which forms these substituents A, and the compound which forms Substituent B If it is made to react with the open chain compound (three or more integers, preferably [n] 3-18) expressed, the hardenability phosphazene compound of the general formula (I) for which it asks will be obtained. In addition, at the time of alcohols, mercaptans, phenols, or thiophenols, the compound which forms the above-mentioned substituent B may make alkali metal, such as a metallic-sodium metallurgy group potassium, react beforehand, and may make it alcoholates, phenolates, mercaptide, and thio phenolates. Moreover, it is desirable to use dehydrohalogenation agents, such as a tertiary amine, in the reaction of the compound and chloro phosphazene which form the above-mentioned substituents A and B, respectively. As this tertiary amine, although a trimethylamine, triethylamine, a triisopropyl amine, tree n propylamine, tree n butylamine, a pyridine, etc. can be mentioned, for example, a pyridine is suitable also in this. Furthermore, this reaction is usually performed in an organic solvent. As an organic solvent, benzene, toluene, a xylene, chloroform, a cyclohexane, a methylene chloride, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, etc. can be raised, for example. It is independent, or these can be combined and used. In addition, although it is desirable that all are permuted by the substituent which the chlorine atom of the chloro phosphazene which is a raw material mentioned above as for the hardenability phosphazene compound obtained by the above-mentioned reaction, chlorine may remain in part.

[0040] In this invention, phosphazene system resin (PPZ) sinks in the hardenability constituent which blended an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, an antifogger, lubricant, etc. by using the aforementioned hardenability phosphazene compound as an indispensable component if needed as the aforementioned hardenability phosphazene compound, a copolymerizable monomer (comonomer), or other additives, and is a polymerization and the stiffened polymer about a hardenability phosphazene compound. This hardenability phosphazene compound and the compound which has reactant double bonds, such as a silicone denaturation hardenability compound, a polymerization nature prepolymer, and a polymerization nature monomer that has an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, or an allyl group further, as a copolymerizable monomer (comonomer) can be raised. Here, if it is the compound which has an acrylate (meta) radical in 1 molecule as a silicone denaturation hardenability compound as preferably as a silicone (silane) radical, there will be especially no limit.

[0041] As this silicone denaturation hardenability compound, silicone denaturation urethane acrylate, an acryloxy (meta) silane compound, an acrylate denaturation polysiloxane, etc. can specifically be mentioned. Moreover, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, etc. are mentioned as an acryloxy (meta) silane compound. (Meta) As an acrylate denaturation polysiloxane, the compound containing a silicone (silane) radical and an acrylate (meta) radical is in 1 molecule. What is necessary is for especially the blending ratio of coal of the above-mentioned hardenability phosphazene compound and a silicone denaturation hardenability compound not to have a limit, and just to select it suitably according to the class of silicone denaturation hardenability compound. Usually, they are the hardenability phosphazene compound 20 - the 99.5 weight sections, and the silicone denaturation hardenability compound 0.5 - 80 weight sections. Preferably, they are the hardenability phosphazene compound 40 - 99 weight sections,

and the silicone denaturation hardenability compound 1 - 60 weight sections.

[0042] moreover, as a polymerization nature monomer which has an acryloyl radical, a methacryloyl radical, etc. Specifically For example, monofunctional radicals, such as methyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 1, 3-butane JIORUJI Acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (Meta) Acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (Meta) Acrylate, ethylene GURIKORUJI (Meta) Acrylate, diethylene GURIKORUJI (Meta) Acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (Meta) Acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (Meta) Two functional groups, such as acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, and hydronalium KISHIBI valine acid ester neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, (Meta) The multifunctional compounds, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc., of three or more functional groups can be mentioned.

[0043] The prepolymer which, on the other hand, specifically has at least one acryloyl (meta) radical, such as polyester (meta) acrylate, polyurethane (meta) acrylate, epoxy (meta) acrylate, polyether (meta) acrylate, melamine (meta) acrylate, oligo (meta) acrylate, alkyd (meta) acrylate, polyol (meta) acrylate, and silicon (meta) acrylate, as a polymerization nature prepolymer is mentioned. Especially a desirable prepolymer is ** (meta) acrylate of polyester, epoxy, and polyurethane. As the above-mentioned polyester (meta) acrylate For example Ethylene glycol; 1 4-Buta Diol; 1,6-hexanediol; diethylene-glycol trimethylol propane; dipropylene glycol; polyethylene-glycol; polypropylene-glycol; pentaerythritol; Polyhydric alcohol, such as dipentaerythritol, Polyester is obtained from polybasic acid, such as a phthalic acid, an adipic acid, a maleic acid, trimellitic acid, an itaconic acid, a succinic acid, a terephthalic acid, and an alkenyl succinic acid, and, subsequently what acrylic(meta)-ized this is mentioned.

[0044] As what was acrylic-ized [above / (meta)], polyester (meta) acrylate, such as an adipic acid / 1,6-hexanediol / (meta) acrylic-acid system, phthalic anhydride / propylene oxide / (meta) acrylic-acid system, and trimellitic acid / diethylene glycol / acrylic-acid system, can be mentioned. Epoxy (meta) acrylate esterifies the epoxy group of an epoxy resin with an acrylic acid (meta), and makes a functional group an acryloyl (meta) radical. As this example, epoxy (meta) acrylate, such as a bisphenol A-epichlorohydrin mold epoxy resin / (meta) acrylic-acid system, a phenol novolak-epichlorohydrin mold epoxy resin / (meta) acrylic-acid system, and an alicycle mold epoxy resin / (meta) acrylic-acid system, is mentioned. It is obtained by making a concrete for example, isocyanate compound like tolylene diisocyanate, and the acrylate which has hydroxyl like 2-hydroxyethyl (meta) acrylate (meta) react as the above-mentioned polyurethane (meta) acrylate. In this case, the center section of the molecule has polyester structure, and arranges and acrylic(meta)-izes an isocyanate radical to both ends in many cases. Moreover, as an urethane compound, an oil denaturation polyurethane resin system, a moisture hardenability polyurethane resin system, a block-type polyurethane resin system, a catalyst hardening polyurethane resin system, etc. are mentioned, for example. As an epoxy compound, what added the suitable concrete for example, curing agent for an epoxy resin, the thing esterified by the reaction of an epoxy resin and a fatty acid, the thing which used an epoxy resin and alkyd resin together are mentioned. The initial condensate which mix, and dimethyldichlorosilane little to monomethyl or monoethyl trichlorosilane and concrete for example, diethyl dichlorosilane were made to react as a silicone compound, and was obtained is mentioned. It usually dissolves in a suitable solvent, and if needed, the obtained initial condensate adds hardening accelerators, such as a fusibility fatty-acid salt and zinc OKUCHINETO, and is used.

[0045] The acoustic vibration member of this invention sinks into paper or cloth the hardenability constituent which uses said hardenability phosphazene compound as a principal component, and consists a hardenability phosphazene compound of a polymerization and a hardening object acquired by making it harden and making phosphazene system resin unify. When the property of the hardening resin obtained is taken into consideration although the room-temperature-setting approach can also be used in order to sink in and to stiffen the hardenability constituent which uses this hardenability phosphazene compound as a principal component, it is desirable to use the approach of irradiating the heat hardening approach and activity energy lines (a visible ray, ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, gamma ray, etc.), and hardening them. Therefore, if the hardenability constituent which uses this hardenability phosphazene compound as a principal component is prepared and it hits, that preparation approach will be changed by the hardening approach after the polymerization of a hardenability phosphazene compound, or copolymerization. That is, in case the above-mentioned polymerization or copolymerization is performed, when using the heat hardening approach, it is desirable as a polymerization initiator independent or to use the compound of a peroxide system and an azo compound, combining if needed. Here, as a compound of a peroxide system, benzoyl peroxide; p-chlorobenzoyl peroxide; 2,4-dichlorobenzyl peroxide; t-butyl hydroperoxide; di-t-butyl peroxide; dicumyl peroxide; t-butyl peroxyacetate; t-butyl peroxybenzoate etc. can specifically be mentioned.

Moreover, other peroxides (persulfate, redox system) can be used and ammonium persulfate, potassium persulfate, etc. can mention an aromatic series diazoamino compound, an aromatic series diazo thioether, an aromatic series diazo oxy compound, an aliphatic series diazo compound, etc. as a redox system as this persulfate as azo compounds, such as a hydrogen-peroxide-metal salt, organic peroxide-metal salt, organic peroxide-aliphatic series or alicyclic polyamine compound, and organic peroxide-dimethylaniline and potassium-dichromate-metallic oxide, for example. In addition, what is necessary is just to stiffen 100-150 degrees C completely in 10 - 120 minutes by the heat hardening approach, although it is different with conditions, such as sinking [of a hardenability constituent] in, and coverage.

[0046] On the other hand, in case the above-mentioned polymerization or copolymerization is performed, when using the hardening approach by activity energy lines, such as ultraviolet rays, an electron ray, or a visible ray, it is desirable to use a polymerization initiator (photosensitizer) if needed. Various kinds of things can be used as this polymerization initiator. Specifically, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, dibenzoyl, benzoyl, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, p-chlorobenzo phenon, p-methoxybenzophenone, benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, a camphor quinone, etc. can be mentioned. these reaction initiators are independent -- it is -- it can combine and use. The loadings of these polymerization initiators are usually used in the range of the 0.05 - 5.0 weight section to the hardenability phosphazene compound 100 weight section. in addition, the ultraviolet rays which are in the range whose wavelength is 200-550nm by the hardening approach by this activity energy line, for example in the case of ultraviolet rays -- a 1-second or more exposure -- what is necessary is just to irradiate for 3 to 300 seconds preferably here -- the addition quantity of light of an exposure beam of light -- usually -- 50 - 5,000 mJ/cm² it is . The amount of the polymerization initiator used is usually chosen in the range of the 0.1 - 5.0 weight section to the hardenability compound 100 weight section.

[0047] It is as follows when an example of a component presentation of the hardenability constituent which sinks into paper or cloth and which is prepared by hitting is shown here.

(a) hardenability phosphazene compound The 100 weight sections (b) hardenability phosphazene compound and copolymerization a possible monofunctional nature monomer -- and/or -- Polyfunctional monomer The 0 - 100 weight section Water which blended (c) water or an organic solvent (d) photoreaction initiator or thermal polymerization initiator 0.05 - 5 weight section a total of 100 weight sections of [(a) and (b) -- receiving --]

(e) in addition, an additive -- the distribution and the agitator generally used are made to fully stir and distribute like the time of coating preparation in coating, and the hardenability constituent which consists of such a combination presentation is prepared. Various kinds of things can be used as the distribution and an agitator used for preparation of this hardenability constituent. Specifically, a sand mill, a roll mill, a ball mill, an ultrasonic disperser, a Micro fluidizer disperser, etc. can be mentioned.

[0048] Thus, in order to infiltrate the prepared hardenability constituent into paper or cloth, the approach of infiltrating the approach, the paper, or the cloth applied to paper or cloth, the approach (a hardening object like drawing 1 can be acquired.) of applying a hardenability constituent to the sinking-in object by which the hardenability constituent might be infiltrated further, etc. may be any. The paper or the cloth which applied the hardenability constituent and was infiltrated inserts with a plate with a smooth front face, and after it carries out pressing, applying a load, it can acquire the hardening object of this invention by making it harden by said heat-curing method, a photo-curing method, etc. What is necessary is for diactinism like PET to be good, to insert with a smooth and transparent plate, to apply a load, and just to make it harden in the case of a photo-curing method. Moreover, what is necessary is just to make it harden in the case of a heat-curing method at the same time it applies a load like a hotpress. A load is 10-150kg/cm². It is enough. A field becomes an ununiformity and is not desirable if it will become thin too much if a load borrows too much in the remainder, and a load is too small. And after fabricating paper or cloth beforehand in infiltrating a hardenability constituent into paper or cloth, a hardenability constituent may be applied, may be infiltrated and you may make it harden. In order to apply a hardenability constituent to paper or cloth and to infiltrate it, after applying and sinking in by the coating machines (for example, a spin coater, a gravure coating machine, a roll coater, a curtain coating machine, a bar coating machine, a blade coating machine, a doctor coating machine, a spray coater, etc.) generally adopted to a usual dipping method or the usual usual coating, water and a solvent are removed if needed. Subsequently, it can be made to be able to harden by the aforementioned hardening approach, and a hardening object can be acquired by making phosphazene system resin unify, for example, it can apply to the speaker cone (refer to drawing 2) of a loudspeaker as an object for audio equipments, and can use for the acoustic vibration member which was excellent in quality.

[0049] In addition, the hardening object of this invention can add an inorganic filler to a hardenability constituent for the

purpose of raising reinforcement, a degree of hardness, elasticity, etc. Various things can be used as the inorganic filler. Specifically, ceramics (SiC, Si₃N₄, aluminum 2O₃, TiC, SiO₂, etc.), natural minerals (talc, clay, mica, etc.), other diamonds, carbon (carbon fiber is included), a glass fiber, etc. are mentioned. The particle of these inorganic filler is 0.1-100 micrometers preferably the mean particle diameter of about 500 micrometers or less. and these inorganic filler -- the hardenability phosphazene compound 100 weight section -- receiving -- the 5 - 950 weight section -- it is preferably used in the range of the 10 - 150 weight section. What is necessary is to stir and just to fully distribute with the distribution and the agitator generally used to distribution of a coating pigment, in order to prepare a hardenability constituent using such an inorganic filler. Various kinds of things can be used as its distribution and an agitator. Specifically, a sand mill, a roll mill, a ball mill, an ultrasonic disperser, a Micro fluidizer disperser, etc. can be mentioned.

[0050]

[Example] Next, the example of manufacture and an example explain this invention in more detail.

It abbreviates to 3PNC hereafter with the ring compound of the hexachlorocyclotriphosphazene [type (NPCl₂)₃ at the flask of 1 liter capacity which attached the manufacture thermometer, the stirring equipment, tap funnel, and capacitor of the example hardenability phosphazene compound of manufacture.] 58g (0.167 mols), 50ml [of toluene], and pyridine 158g (2.0 mols) was supplied, and stirring was started. Next, 2-hydroxyethyl methacrylate (it abbreviates to HEMA hereafter.) 143g (1.1 mols) was gradually dropped from the dropping funnel. By the hot bath, it heated at 80 degrees C and reacted to the bottom of stirring for 8 hours. Subsequently, the crystal and catalyst which added toluene 400cc and deposited were carried out the ** exception, and the filtrate was washed in cold water. After drying a filtrate using a salt cake, vacuum distillation removed the catalyst and yellow liquid-like 1, 1, 3, 3, 5, and 5-hexa [2-(methacryloyloxy) ethoxy] cyclotriphosphazene 136g was obtained. Yield was 91%.

[0051] It is the hardenability phosphazene compound obtained in the example of example 1 manufacture 50 g/m² At a rate, it is basis-weight 30 g/m². The stencil paper 100mmx100mm sheet was infiltrated. Subsequently, it is this 20kg/cm² Total quantity of light 500 mJ/cm² after fabricating applying a load It was made to harden by UV irradiation. The thickness of the obtained sheet was 65 micrometers. And it was transparent, paper existed in the center of a sheet from microscope observation of that cross section, and this sheet was that structure of having the hardening resin layer of a phosphazene compound up and down. Between the fiber of paper, the phosphazene compound permeated enough, and firm association was built. the result of having prepared the 5mmx10mm test piece and having measured the tension elastic modulus from this sheet -- 1.0x10¹⁰Pa -- it is -- a consistency -- 1.1 g/cm³ it was . Moreover, this acoustic velocity was 3,020 m/sec and was the acoustic vibration member which was excellent in quality.

[0052] It carried out like the example 1 except having blended the diamond particle with a particle size of less than 1 micrometer with the hardenability phosphazene compound obtained in the example of example 2 manufacture so that the content might become 10% of the weight. the tension elastic modulus of the obtained sheet -- 3.2x10¹⁰Pa -- it is -- a consistency -- 1.2 g/cm³ it was . Moreover, this acoustic velocity was 5,160 m/sec and was the acoustic vibration member which was excellent in quality. In addition, the tension elastic modulus was measured using the universal testing machine made from Instron.

[0053]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, a tension elastic modulus is very high and, moreover, the hardening object which was lightweight and was excellent in the high acoustic feature of acoustic velocity can be acquired. So, the acoustic vibration member of this invention is broadly used effectively as a diaphragm of the loudspeaker of various audio equipments.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-328485

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 4 R 7/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8421-5H

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-134610

(22)出願日 平成4年(1992)5月27日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細谷 郁雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

(72)発明者 安藤 博之

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 音響振動部材

(57)【要約】

【目的】 引張り弾性率が高く、しかも軽量であって、音響特性の優れた音響振動部材を開発すること。

【構成】 紙または布に、硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸し、該硬化性ホスファゼン化合物を重合、硬化させてホスファゼン系樹脂を一体化させて得られる硬化体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙または布に硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸し、加圧成形した後、あるいは、紙または布を予め成形し、硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸した後、該硬化性ホスファゼン化合物を重合、硬化させてホスファゼン系樹脂を一体化させて得られる硬化体からなることを特徴とする音響振動部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は音響振動部材に関し、さらに詳しくは弾性率が極めて高く、しかも軽重であって音響特性の優れた音響振動部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】現在、音響機器のスピーカースの振動板として、中央のスピーカードームには、チタンやアルミナなどが使用されている。そして、周辺のスピーカーコーンには、紙やマイカを分散させたポリプロピレンなどが使用されている。一般に、振動板に求められる物性としては、音が伝わりやすいように軽くて、弾性率が高いことが挙げられる。この両者は、音速という一つの特性値でもって代表することができる。したがって、音速が大きいほど振動板としては、特性が良いと言うことができ、特性値だけで言えば、ダイヤモンドが最も良質な材料である。しかし、ダイヤモンドの単結晶を薄く、しかも大きい面積で作成することは、現実的には不可能である。そして、これに代わるものとして、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により多結晶の膜が作製されているが、十分な面積で、しかも低コストでは、未だ実現していない。一方、樹脂による薄膜は軽く、成形性が優れるという利点を有する。その反面、硬度、弾性率が低い欠点を有する。これを補うために、マイカなどの無機質フィラーを添加して、機械的特性を向上させるようにしているが、それだけでは十分ではなく、満足の行くものが要望されている。

【0003】そこで、本発明者らは、上記の状況に鑑み、従来法の欠点を解消して、品質の優れた音響振動部材を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、硬化性ホスファゼン化合物を重合して得られるホスファゼン系樹脂*40

—{ N P (A)_a (B)_b }_n—

【0007】〔式中、Aは重合硬化性基を示し、Bは非重合硬化性基を示す。また、a、bは、0<a、0≤bであり、かつa+b=2を満たす実数を示す。〕で表される繰返し単位をもつホスファゼン化合物などが挙げられ、各置換基の種類により様々なものがある。式中、Aは重合硬化性基を示すが、この重合硬化性基とは、紫外線、可視光線や電子線の照射、化学的硬化剤の使用あるいは加熱等により反応して硬化する官能基を意味し、通常は反応性二重結合を有する基である。この反応性二重

* 脂が非常に効果的で、目的の性状を備えた音響振動部材を得ることのできることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、紙または布に硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸し、加圧成形した後、あるいは、紙または布を予め成形し、硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸した後、該硬化性ホスファゼン化合物を重合、硬化させてホスファゼン系樹脂を一体化させて得られる硬化体からなることを特徴とする音響振動部材を提供するものである。

【0004】先ず、本発明において、硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸するのに供せられる紙としては、様々なものを用いることができる。具体的には例えば、上質紙、ラースペーパー、含浸原紙、クラフト紙、合成パルプ紙、合成繊維紙、パルプ不織紙、合成パルプ不織紙などが挙げられる。また、含浸用の布としては、例えば、ナイロン、ビニロン、テトロンなどの合成繊維の織布あるいは不織布、木綿、絹などの天然繊維の織布あるいは不織布、各種人造繊維の織布あるいは不織布などが挙げられる。これら含浸用の紙および布の厚さは、特に限定されず、任意に選択すればよく、機械的強度が許す範囲において、可及的に薄くするのが望ましい。例えば、坪量として10~200g/m²の範囲で選定すればよい。

【0005】前記紙または布には、硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸し、加圧成形した後、あるいは、前記紙または布を予め成形し、硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸した後、該硬化性ホスファゼン化合物を重合、硬化させてホスファゼン系樹脂を一体化させることによって、本発明の音響振動部材を得ることができる。紙または布に硬化させて一体化されるホスファゼン系樹脂（以下、PPZと略する場合あり。）は、硬化性ホスファゼン化合物を必須成分として、その他必要に応じて硬化性ホスファゼン化合物と共重合可能な単量体を主成分とし、その他の添加剤を配合し調製された硬化性組成物を重合することによって得られる重合体である。ここで、硬化性ホスファゼン化合物としては、例えば、一般式(I)

【0006】

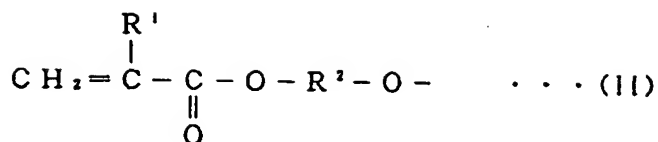
【化1】

・ ・ ・ (I)

結合を有する基としては、各種のものがある。例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を含む官能基が挙げられる。上記アクリロイル基を含む官能基あるいはメタクリロイル基を含む官能基は、アクリロイルオキシ基やメタクリロイルオキシ基、さらには一般式(II)

【0008】

【化2】



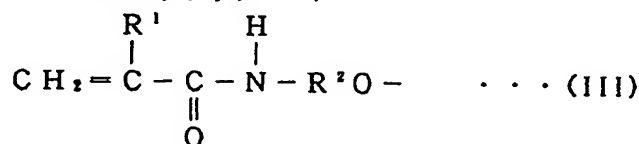
【0009】〔式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～12（好ましくは1～5）のアルキレン基（分岐アルキレン基を含む）を示す。〕で表されるものである。

【0010】この一般式（II）で表される基の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシ-3-メチルヘキシルメタクリレート、5-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルヘキシルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2-メチル-2-エチルプロピルメタクリレートおよび12-ヒドロキシデシルメタクリレートなどのメタクリレート類中の水酸基から水素原子を除いた残基、並びに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ

4-ヒドロキシブチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、6-ヒドロキシ-3-メチルヘキシルアクリレート、5-ヒドロキシヘキシルアクリレート、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルヘキシルアクリレート、3-ヒドロキシ-2-メチル-2-エチルプロピルアクリレートおよび12-ヒドロキシデシルアクリレートなどのアクリレート類中の水酸基から水素原子を除いた残基を挙げることができる。特に好ましい基は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート残基および2-ヒドロキシエチルアクリレート残基である。また、このアクリロイル基やメタクリロイル基を含む官能基は、上述の一般式（II）のもののほかに、一般式（I II）

【0011】

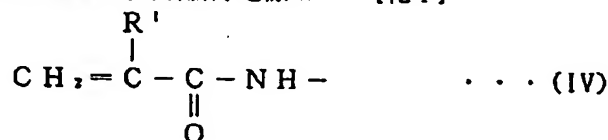
【化3】



【0012】〔式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。〕で表される官能基、すなわちヒドロシアルキル置換（メタ）アクリルアミドの水酸基から水素原子を除いた残基、さらに一般式（IV）

【0013】

【化4】

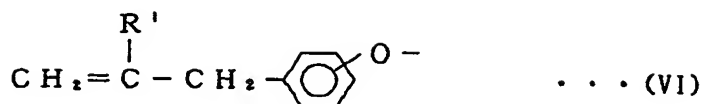
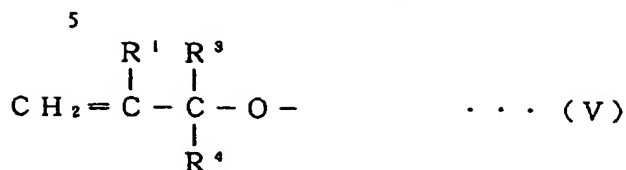


【0014】〔式中、 R^1 は前記と同じである。〕で表される官能基、即ち、アクリルアミドやメタクリルアミドのアミノ基から水素原子を一個除いた残基をあげることができる。さらに、アリル基を含む官能基としては、アリル基そのもののほか、例えば、アリルオキシ基（C

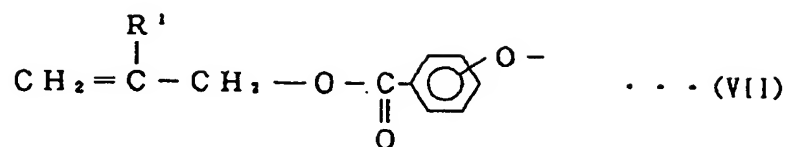
$\text{H}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{O}-$ ）があるが、このアリルオキシ基に限らず、広く、一般式（V）～（VII）

【0015】

【化5】



あるいは

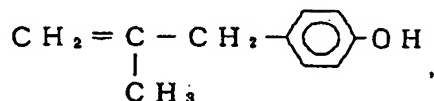
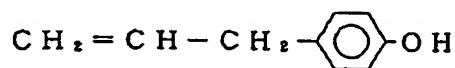
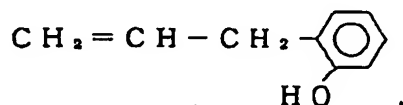
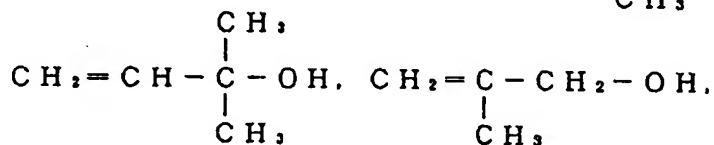
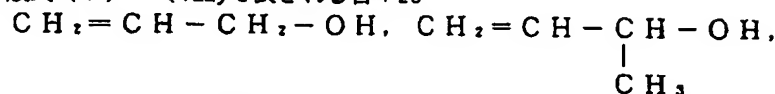


【0016】〔式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 は前記と同じで
ある。〕で表される官能基、即ち水酸基を一個有するア
リル化合物の水酸基から水素原子を除いた残基をあげる
ことができる。この一般式(V)～(VII)で表される官*20

*能基の具体例としては、式

【0017】

【化6】

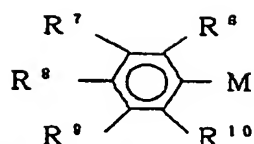


【0018】などのアリル化合物中の水酸基から水素原
子を除いた残基がある。一方、一般式(I)中のBは、
前述の如く一般式(VIII)、(IX)

【0019】

【化7】

7



【0020】〔式中、Mは酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を示し、R⁵は炭素数1～18のアルキル基あるいは炭素数1～18のハロゲン化アルキル基を示す。また、R⁶～R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のハロゲン化アルキル基を示す。〕で表される基を示す。一般式(VIII)の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基などのアルコキシ基、ハロゲン(例えばフッ素、塩素、臭素など)で置換された同様のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などのアルキルチオ基、ハロゲン(例えばフッ素、塩素、臭素など)で置換された同様のアルキルチオ基、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、ペンチルイミノ基、ヘキシルイミノ基、ヘプチルイミノ基、オクチルイミノ基などのアルキルイミノ基、ハロゲン(例えばフッ素、塩素、臭素など)で置換された同様のアルキルイミノ基等を挙げることができる。式(IX)の基は、具体的には、フェノキシ基、チオフェニル基、ハロゲン化フェノキシ基(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ基、4-プロモフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、2, 4-ジクロロフェノキシ基など)およびハロゲン化チオフェニル基(4-クロロフェニルチオ基など)、あるいはアニリンおよびハロゲン化アニリン(2-クロロアニリン、2, 4-ジクロロアニリン、2, 4, 6-トリプロモアニリンなど)のアミノ基より水素原子を取り除いた残基などを挙げることができる。

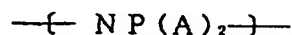
... (VIII)

... (IX)

【0021】また、前述の一般式(1)中のa, bについては、 $0 < a \leq 2$, $0 \leq b < 2$ であり、かつ $a + b = 2$ を満たす実数であればよいが、好ましくは $0.6 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 1.4$ である。なお置換基Aは、一般式(1)のホスファゼン化合物を重合(硬化)する際に、硬化作用を奏する基であり、また置換基Bは、その重合物の物性を調節するとともに、重合性能を調節する作用を示す基である。但し、 $a = 0$ のものは硬化性を有しないので、このようなホスファゼン化合物は、本発明の対象からは除外される。しかし、 $a = 2$, $b = 0$ のもの、即ち、一般式

【0022】

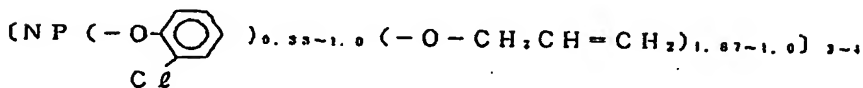
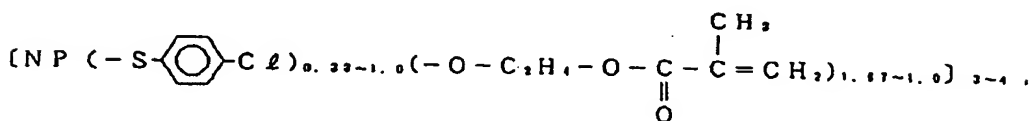
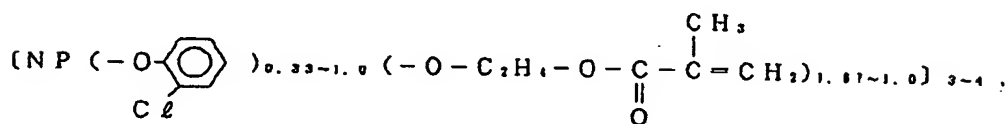
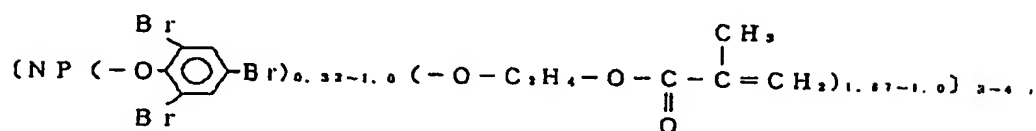
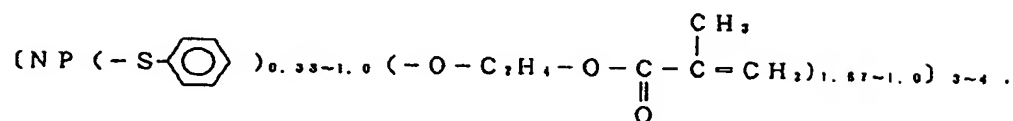
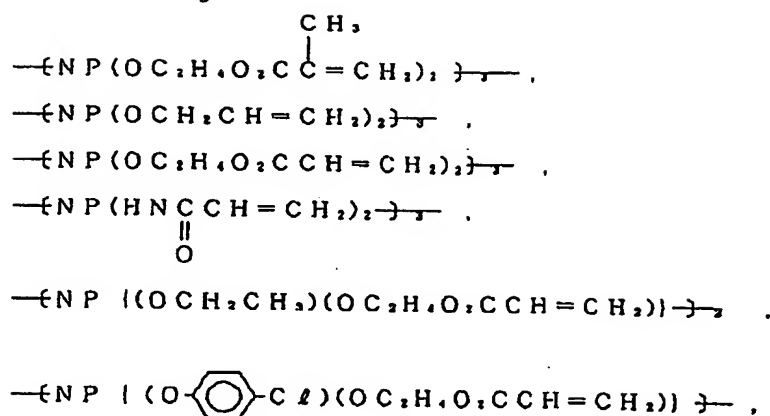
【化8】



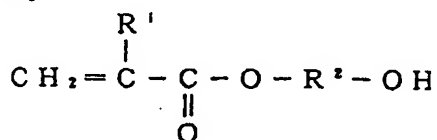
【0023】〔式中、Aは前記と同じである。〕で表される繰返し単位を有するホスファゼン化合物は、本発明において、原料として利用でき、硬化性の点において本発明をより効果的にすることができる。本発明に用いる硬化性ホスファゼン化合物の好ましいものとしては、上述の一般式(1)の繰返し単位を有するものであるが、その重合度は3以上、好ましくは3～10,000の範囲、さらに好ましくは3～18の範囲であり、とりわけ3あるいは4もしくはそれらの混合物が最適である。また、一般式(1)の繰返し単位が鎖状に結合(重合)したものもあるが、好ましくは環状に結合(重合)したものである。このような硬化性ホスファゼン化合物の具体例をあげると、次の式で示される如くである。

【0024】

【化9】



【0025】このような硬化性ホスファゼン化合物は、様々な方法により製造することができ、特に制限はない。例えば、置換基Aとして、一般式(II)で表される基を導入したいときには、この一般式(II)に対応するヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、即ち一般式【0026】
【化10】

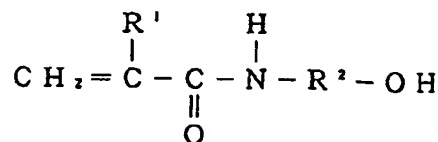


【0027】〔式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。〕で表されるヒドロキシアシル(メタ)アクリレートを

用い、また置換基Aとして一般式(III)で表される基を導入したいときには、これに対応する一般式

【0028】

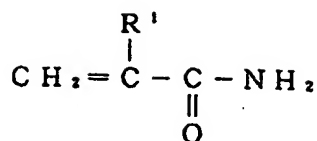
【化11】



【0029】〔式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。〕で表されるヒドロキシアシル(メタ)アクリルアミドを用い、また置換基Aとして一般式(IV)で表される基を導入したいときには、これに対応する一般式

【0030】

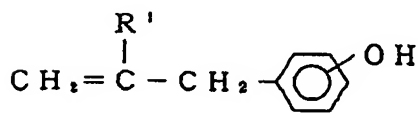
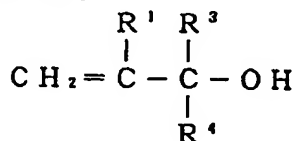
【化12】



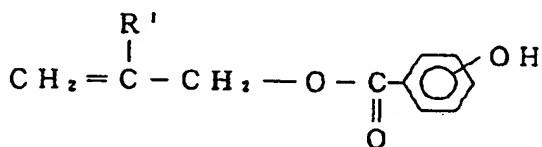
【0031】〔式中、 R^1 は前記と同じ。〕で表される(メタ)アクリルアミドを用い、あるいは置換基Aとして一般式(V)~(VIII)で表される基を導入したいときは、これに対応する一般式

【0032】

【化13】



あるいは



【0033】〔式中、 R^1 、 R^3 および R^4 は前記と同じ。〕で表されるアリルアルコール、アリルフェノール、ヒドロキシ安息香酸のアリルエステルあるいはその誘導体を用いる。一方、置換基Bとして導入する一般式(VIII)で表される基において、Mが酸素原子のときは一般式

$\text{R}^1 \text{ OH}$

〔式中 R^1 は前記と同じ。〕で表されるアルコール、ハロゲン化アルコールあるいはその誘導体を用い、Mが硫黄原子のときは一般式

$\text{R}^1 \text{ SH}$

〔式中 R^1 は前記と同じ。〕で表されるアルキルメルカプタン、ハロゲン化アルキルメルカプタンあるいはその誘導体を用い、Mがイミド基のときは一般式

$\text{R}^1 \text{ NH}_2$

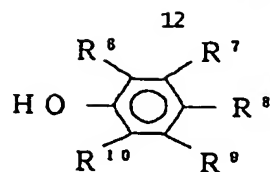
〔式中 R^1 は前記と同じ。〕で表されるアルキルアミン、ハロゲン化アルキルアミンあるいはその誘導体を用いる。また、置換基Bとして導入する一般式(IX)で表される基において、Mが酸素原子のときは一般式

【0034】

【化14】

(7)

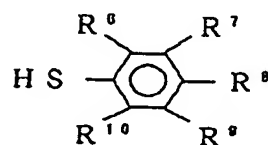
特開平5-328485



【0035】〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は前記と同じ。〕で表されるフェノール類を用い、またMが硫黄原子のときは、一般式

【0036】

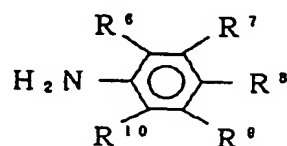
10 【化15】



【0037】〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は前記と同じ。〕で表されるチオフェノール類を用い、またMがイミド基のときは、一般式

【0038】

20 【化16】



【0039】〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は前記と同じ。〕で表されるアニリンあるいはその誘導体を用いる。これらの置換基Aを形成する化合物と置換基Bを形成する化合物とを、クロロホスファゼン〔式 $(\text{NPCl}_2)_n$ 〕で表される環状化合物あるいは式 $\text{C1} \cdot \text{P} \cdot (\text{NPCl}_2)_{n-1} \cdot \text{NPCl}_2$ で表される鎖状化合物(nは3以上の整数、好ましくは3~18)などと反応させれば、所望する一般式(1)の硬化性ホスファゼン化合物が得られる。なお、上記の置換基Bを形成する化合物が、アルコール類、メルカプタン類、フェノール類やチオフェノール類のときは、予め金属ナトリウムや金属カリウム等のアルカリ金属を反応させてアルコラート類、フェノラート類、メルカプチド、チオフェノラート類としておいてもよい。また、上述の置換基A、Bをそれぞれ形成する化合物とクロロホスファゼンとの反応にあたっては、第三級アミン等の脱ハロゲン化水素剤を用いることが好ましい。この第三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンおよびピリジンなどを挙げるができるが、このなかでもピリジンが好適である。さらに、この反応は通常有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、シクロヘキサン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどをあげることができる。これらを単独あるいは

組合せて使用することができる。なお、上記反応により得られる硬化性ホスファゼン化合物は、原料であるクロロホスファゼンの塩素原子が、上述した置換基で全てが置換されていることが好ましいが、一部塩素が残留していてもよい。

【0040】本発明において、ホスファゼン系樹脂（PPZ）は、前記の硬化性ホスファゼン化合物を必須成分として、その他必要に応じて前記の硬化性ホスファゼン化合物と共重合可能な単量体（共重合用単量体）あるいはその他の添加剤として、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防曇剤、潤滑剤等を配合した硬化性組成物を含浸し、硬化性ホスファゼン化合物を重合、硬化させた重合体である。この硬化性ホスファゼン化合物と共重合可能な単量体（共重合用単量体）としては、シリコン変性硬化性化合物、重合性プレポリマー、さらにはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基をもつ重合性単量体など、反応性二重結合を有する化合物をあげることができる。ここで、シリコン変性硬化性化合物としては、1分子中にシリコン（シラン）基と好ましくは（メタ）アクリレート基とを有する化合物であれば特に制限はない。

【0041】このシリコン変性硬化性化合物としては、具体的には例えば、シリコン変性ウレタンアクリレート、（メタ）アクリロキシシラン化合物および（メタ）アクリレート変性ポリシロキサンなどを挙げることができる。また、（メタ）アクリロキシシラン化合物として、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。（メタ）アクリレート変性ポリシロキサンとしては、1分子中にシリコン（シラン）基と（メタ）アクリレート基を含有する化合物がある。上記硬化性ホスファゼン化合物とシリコン変性硬化性化合物との配合割合は、特に制限がなく、シリコン変性硬化性化合物の種類により適宜選定すればよい。通常は、硬化性ホスファゼン化合物20～99.5重量部、シリコン変性硬化性化合物0.5～80重量部である。好ましくは、硬化性ホスファゼン化合物40～99重量部、シリコン変性硬化性化合物1～60重量部である。

【0042】また、アクリロイル基、メタクリロイル基などを有する重合性単量体としては、具体的には例えば、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどの単官能基、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラ

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの2官能基、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどの3官能基以上の多官能化合物を挙げることができる。

【0043】一方、重合性プレポリマーとしては、具体的には例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、オリゴ（メタ）アクリレート、アルキド（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、シリコン（メタ）アクリレートなど（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個有するプレポリマーが挙げられる。特に好ましいプレポリマーはポリエステル、エポキシ、ポリウレタンの各（メタ）アクリレートである。上記ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコール；1,4-ブタンジオール；1,6-ヘキサジオール；ジエチレングリコールトリメチロールプロパン；ジプロピレングリコール；ポリエチレングリコール；ポリプロピレングリコール；ペンタエリスリトール；ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールと、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸などの多塩基酸とからポリエステルを得、次いで、これを（メタ）アクリル化したものが挙げられる。

【0044】上記（メタ）アクリル化したものとしては、アジピン酸／1,6-ヘキサジオール／（メタ）アクリル酸系、無水フタル酸／プロピレンオキシド／（メタ）アクリル酸系、トリメリット酸／ジエチレングリコール／アクリル酸系などのポリエステル（メタ）アクリレートを挙げることができる。エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂のエポキシ基を（メタ）アクリル酸でエステル化し、官能基を（メタ）アクリロイル基としたものである。この具体例としては、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂／（メタ）アクリル酸系、フェノールノボラック-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂／（メタ）アクリル酸系、脂環型エポキシ樹脂／（メタ）アクリル酸系などのエポキシ（メタ）アクリレートが挙げられる。上記ポリウレタン（メタ）アクリレートとしては、具体的には例えば、トリレンジイソシアネートのようなイソシアネート化合物と、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのようなヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとを反応させることにより得られる。この場合、分子の中央部はポリエステル構造をもち、両端にイソシアネート基を

配置し(メタ)アクリル化することが多い。また、ウレタン化合物としては、例えば油変性ポリウレタン樹脂系、湿気硬化性ポリウレタン樹脂系、ブロック型ポリウレタン樹脂系および触媒硬化ポリウレタン樹脂系などが挙げられる。エポキシ化合物としては、具体的には例えば、エポキシ樹脂に適当な硬化剤を添加したもの、エポキシ樹脂と脂肪酸との反応によってエステル化したもの、エポキシ樹脂とアルキド樹脂とを併用したものなどが挙げられる。シリコン化合物としては、具体的には例えば、モノメチルまたはモノエチルトリクロロシランに少量のジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシランを混合し、反応させて得られた初期縮合物などが挙げられる。得られた初期縮合物は、通常、適当な溶剤に溶解し、必要に応じて可溶性脂肪酸塩やジンクオクチネートなど硬化促進剤を添加して用いられる。

【0045】本発明の音響振動部材は、紙または布に、前記硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸し、硬化性ホスファゼン化合物を重合、硬化させてホスファゼン系樹脂を一体化させることによって得られる硬化体からなる。この硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を含浸し、硬化させるには、常温硬化方法を利用することもできるが、得られる硬化樹脂の特性を考慮すると、加熱硬化方法および活性エネルギー線(可視光線、紫外線、電子線、X線、 γ 線など)を照射して硬化する方法を利用するのが好ましい。したがって、この硬化性ホスファゼン化合物を主成分とする硬化性組成物を調製するにあたっては、硬化性ホスファゼン化合物の重合あるいは共重合後の硬化方法によってその調製方法を変えることになる。すなわち、上記重合あるいは共重合を行う際、加熱硬化方法を利用する場合

(a) 硬化性ホスファゼン化合物

100重量部

(b) 硬化性ホスファゼン化合物と共重合

可能な単官能性単量体及び／又は
多官能性単量体

0~100重量部

(c) 水または有機溶剤を配合した水

(d) 光反応開始剤あるいは熱重合開始剤

0.05~5重量部

〔(a)と(b)の合計100重量部に対して〕

(e) その他添加剤

このような配合組成からなる硬化性組成物は、コーティングにおける塗料調製の時と同様に、一般的に用いられている分散・攪拌機で十分に攪拌、分散させて調製される。この硬化性組成物の調製に用いられる分散・攪拌機

*チルパーオキシベンゾエートなどを挙げることができる。また、他の過酸化物(過硫酸塩、レドックス系)も使用することができ、この過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど、レドックス系としては、過酸化水素-金属塩、有機過酸化物-金属塩、有機過酸化物-脂肪族または脂環式ポリアミン化合物、有機過酸化物-ジメチルアニリン、重クロム酸カリウム-金属酸化物など、アゾ化合物としては、芳香族ジアゾアミノ化合物、芳香族ジアゾチオエーテル、芳香族ジアゾオキシ化合物、脂肪族ジアゾ化合物などを挙げることができる。なお、加熱硬化方法では、硬化性組成物の含浸、塗布量等の条件によって相違するが、100~150℃、10~120分で完全に硬化させればよい。【0046】一方、上記重合あるいは共重合を行う際、紫外線、電子線あるいは可視光線等の活性エネルギー線による硬化方法を利用する場合には、必要に応じ、重合開始剤(光増感剤)を使用することが好ましい。かかる重合開始剤としては、各種のものをを用いることができる。具体的には例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジベンゾイル、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、p-クロロベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド及びカンファキノン等を挙げることができる。これらの反応開始剤は、単独であるいは組合わせて用いることができる。これらの重合開始剤の配合量は、硬化性ホスファゼン化合物100重量部に対して、通常は0.05~5.0重量部の範囲で用いられる。なお、この活性エネルギー線による硬化方法では、例えば、紫外線の場合では、波長が200~550nmの範囲にある紫外線を1秒以上照射、好ましくは3~300秒照射すればよい。ここで、照射光線の積算光量は、通常50~5,000mJ/cm²である。重合開始剤の使用量は、硬化性化合物100重量部に対して、通常0.1~5.0重量部の範囲で選ばれる。

【0047】ここで、紙または布に含浸するにあたって調製される硬化性組成物の成分組成の一例を示すと次の通りである。

としては、各種のものをを用いることができる。具体的には、例えば、サンドミル、ロールミル、ボールミル、超音波分散機、マイクロフルイダイザー分散機等を挙げることができる。

【0048】このようにして調製された硬化性組成物を紙または布に含浸させるには、紙または布に塗布する方法、紙または布に含浸させる方法、硬化性組成物を含浸させ得られた含浸体にさらに硬化性組成物を塗布する方法（図1のような硬化体を得ることができる。）などいずれてあってもよい。硬化性組成物を塗布、含浸させた紙または布は、例えば、表面が平滑な板で挟み、荷重をかけて加圧成形した後、前記熱硬化法、光硬化法などで硬化させることによって本発明の硬化体を得ることができる。光硬化法の場合、PETのような紫外線透過性が良好で、平滑、透明な板で挟み荷重をかけて硬化させればよい。また、熱硬化法の場合、ホットプレスのように荷重をかけると同時に硬化させればよい。荷重は10～150 kg/cm²で十分である。荷重があまりかかり過ぎると薄くなりすぎ、また荷重が小さすぎると面が不均一になり好ましくない。そして、硬化性組成物を紙または布に含浸させるにあたって、紙または布を予め成形してから、硬化性組成物を塗布、含浸させて硬化させてもよい。紙または布に硬化性組成物を塗布、含浸させるには、通常のディッピング法あるいは通常のコーティングに一般的に採用されているコーター（例えば、スピンコーター、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンコーター、バーコーター、ブレードコーター、ドクターコーター、スプレーコーターなど）で塗布、含浸した後、必要に応じて水及び溶剤を除去する。次いで、前記の硬化方法で硬化させ、ホスファゼン系樹脂を一体化させることによって硬化体を得ることができ、例えば、音響機器用として、スピーカーのスピーカーコーン（図2参照）に応用することができ、品質の優れた音響振動部材に利用することができる。

【0049】なお、本発明の硬化体は、強度、硬度、弾性等を向上させることを目的に、硬化性組成物に無機フィラーを添加することができる。その無機フィラーとしては、様々なものを用いることができる。具体的には例えば、セラミックス（SiC、Si、N、Al、O、TiC、SiO₂等）、天然鉱物（タルク、クレイ、マイカ等）、その他ダイヤモンド、カーボン（カーボン繊維を含む）、ガラス繊維等が挙げられる。これら無機フィラーの粒子は、平均粒径約500 μm以下、好ましくは0.1～100 μmである。そして、これら無機フィラーは、硬化性ホスファゼン化合物100重量部に対して、5～950重量部、好ましくは10～150重量部の範囲で用いられる。このような無機フィラーを用いて、硬化性組成物を調製するには、コーティング顔料の分散に一般的に用いられている分散・攪拌機で十分に攪拌、分散すればよい。その分散・攪拌機としては、各種のものを用いることができる。具体的には、例えば、サンドミル、ロールミル、ボールミル、超音波分散機、マイクロフルイダイザー分散機等を挙げることができる。

【0050】

【実施例】次に、本発明を製造例および実施例により、さらに詳しく説明する。

製造例

硬化性ホスファゼン化合物の製造

温度計、攪拌装置、滴下漏斗およびコンデンサーを取り付けた1リットル容のフラスコに、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン〔式(NPCl₂)₃〕の環状化合物で、以下、3PNCと略す。〕58 g (0.167モル)、トルエン50ミリリットルおよびピリジン158 g (2.0モル)を投入し、攪拌を開始した。次に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下、HEMAと略す。）143 g (1.1モル)を滴下ロートから徐々に滴下した。温浴にて、80℃に加熱を行い、攪拌下に反応を8時間行なった。次いで、トルエン400 ccを加え、析出した結晶および触媒をろ別し、ろ液を水洗いした。ろ液を芒硝を用いて乾燥した後、触媒を減圧蒸留によって除去し、黄色液状の1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサ〔2-（メタクリロイルオキシ）エトキシ〕シクロトリホスファゼン136 gを得た。収率は91%であった。

【0051】実施例1

製造例で得られた硬化性ホスファゼン化合物を50 g/m²の割合で、坪量30 g/m²の原紙100 mm×100 mmのシートに含浸させた。次いで、これを20 kg/cm²の荷重をかけて成形した後、総光量500 mJ/cm²の紫外線照射によって硬化させた。得られたシートの厚さは65 μmであった。そして、このシートは透明であり、その断面の顕微鏡観察から、シート中央に紙が存在し、その上下にホスファゼン化合物の硬化樹脂層を有する構造であった。紙の繊維の間にはホスファゼン化合物が十分浸透し、強固な結合をつくっていた。このシートより、5 mm×10 mmの試験片を調製し、引張り弾性率を測定した結果、1.0×10¹⁰ Paであり、密度は1.1 g/cm³であった。また、この音速は3,020 m/secで、品質の優れた音響振動部材であった。

【0052】実施例2

製造例で得られた硬化性ホスファゼン化合物に、粒径1 μm未満のダイヤモンド微粒子を、その含有率が10重量%になるように配合した以外は、実施例1と同様に実施した。得られたシートの引張り弾性率は、3.2×10¹⁰ Paであり、密度は1.2 g/cm³であった。また、この音速は5,160 m/secで、品質の優れた音響振動部材であった。なお、引張り弾性率は、インストロン社製の万能材料試験機を用いて測定した。

【0053】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、引張り弾性率が極めて高く、しかも軽量であって、音速の高い音響特性の優れた硬化体を得ることができる。それ故、本発明の音響振動部材は、各種音響機器のスピーカーの

19

振動板として、幅広く有効に利用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の音響振動部材の一例を示す硬化体の断面図である。

【図2】 本発明の音響振動部材を応用したスピーカーの一例を示す図である。

【符号の説明】

*

* 1 : P P Z 含浸紙

2 : P P Z 層

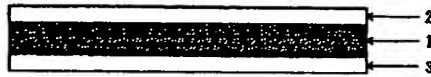
3 : P P Z 層

4 : スピーカー

5 : スピーカーコーン

6 : スピーカードーム

【図1】



【図2】

